

Nghiên cứu hóa học lượng tử về cấu trúc và tính chất phân tử của chất màu 2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-butanamide

Quantum Chemical Studies of Structural Parameters and Molecular Properties
of Pigment 2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-butanamide

Nguyễn Trọng Nghĩa^{1*}, Nguyễn Hồng Dương¹, Cao Hồng Hà¹,
Nguyễn Ngọc Huệ¹, Trần Thành Đô²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

²Công ty TNHH Công Nghệ Delta Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam

*Email: nghia.nguyentrong@hust.edu.vn

Tóm tắt

Các chất màu có vai trò quan trọng trong ngành công nghiệp sơn. Các thông số cấu trúc và tính chất phân tử của 2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-Butanamide (chất màu P.Y.74) đã được xác định bằng sự tính toán lượng tử ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d). Kết quả của chúng tôi cho thấy cấu trúc *trans* – *trans* của chất màu P.Y.74 bền vững nhất. Orbital thứ 46 là orbital HOMO trong khi orbital thứ 47 là orbital LUMO và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của phân tử là 0,067815 a.u. Bên cạnh đó, bề mặt thế năng ứng với sự phân hủy của chất màu này cũng đã được nghiên cứu ở cùng mức lý thuyết. Các kết quả tính toán này có thể làm cơ sở cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.

Từ khóa: Tính toán lượng tử, chất màu, bề mặt thế năng.

Abstract

Pigments play an important role in the paint industry. The structural parameters and molecular properties of 2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-Butanamide (pigment P.Y.74) have been determined by quantum calculation at the B3LYP/6-31+G(d) level of theory. Our results show that the *trans* – *trans* structure of pigment P.Y.74 is the most stable. The 46th orbital is the HOMO orbital when the 47th orbital is the LUMO orbital and the HOMO-LUMO energy gap of the title molecule is found to be 0.067815 a.u. Besides, the potential energy surface for its decomposition has been investigated at the same level of theory. The results may be helpful for experimental studies in the future.

Keywords: Quantum calculation, pigment, potential energy surface.

1. Mở đầu

Trong cuộc sống hiện đại ngày nay, nhu cầu về các sản phẩm sơn có tính năng ưu việt ngày càng cao. Đối với một sản phẩm sơn, yêu cầu về màu sắc tươi đẹp và bền với điều kiện môi trường là một trong những yếu tố quyết định đến việc lựa chọn sản phẩm sơn. Hóa học đã nghiên cứu, tổng hợp được hàng triệu màu sắc trên cơ sở các loại chất màu vô cơ, hữu cơ [1], tự nhiên hay tổng hợp. Các chất màu hữu cơ tổng hợp đóng vai trò quan trọng trong các ngành công nghiệp. Chúng được tổng hợp dựa trên cơ sở nhiều nhóm chất mang màu, như azo, anthraquinone, indigo, phthalocyanide, nitro, nitroso,...[1]. Trong đó, các chất màu azo chiếm số lượng lớn hơn cả, tới 60% tổng lượng thuốc nhuộm [1], đóng góp vào khoảng 80% các chất màu nhân tạo [2]. Màu sắc của các chất màu azo rất đa dạng, có thể mang các màu đỏ, vàng, cam,... với gam màu tươi. Màu sắc của chúng phụ thuộc hoàn toàn vào liên kết N=N trong phân tử và sự tương tác giữa các nhóm trợ màu với liên kết N=N.

Đã có nhiều chất màu azo được nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm được báo cáo trong nhiều tài liệu [3-6]. Ví dụ, trong công trình của mình [3], Özkinali và các đồng sự đã đưa ra các tính chất về orbital HOMO - LUMO, phổ FTIR, phổ NMR của chất màu azoimine bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức B3LYP/6-311++G(2d,2p), cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm. Tuy nhiên, chất màu P.Y.74 có công thức phân tử C₁₈H₁₈N₄O₆ (2-[(2-methoxy-4-nitrophenyl)azo]-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-Butanamide, là một chất màu mới, thuộc hệ các chất màu azo; hiện nay chưa có nghiên cứu nào về chất màu này.

Mục đích của chúng tôi là sử dụng những ưu điểm của Hóa học tính toán để nghiên cứu cấu trúc và tính chất phân tử, làm cơ sở để nghiên cứu độ bền và việc sử dụng chất màu này trong thực tiễn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp DFT để nghiên cứu các cấu trúc có thể có và xây dựng bề mặt thế năng phản ứng phân hủy của P.Y.74.

Bảng 1. So sánh cấu trúc phân tử C_6H_6 và $C_6H_5NO_2$ giữa các phương pháp tính toán và thực nghiệm. Dữ liệu thực nghiệm được tham khảo từ các tài liệu [12-15]

Phân tử	Liên kết/Góc	B3LYP/6-31+G(d)	BHandHLYP/6-31+G(d)	MP2/6-31+G(d)	B3LYP/6-311+G(d,p)	Thực nghiệm [12-15]
C_6H_6	rCC	1,3995	1,3883	1,3988	1,3947	1,3971 ¹² (1,3969) ¹³
	rCH	1,0869	1,0785	1,0878	1,0845	1,0815 ¹² (1,0807) ¹³
	\angle CCC	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0 ¹²
	\angle CCC	120,0	120,0	120,0	120,0	---
	\angle HCC	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0 ¹⁴
$C_6H_5NO_2$	rCC	1,395	1,385	1,395	1,391	1,399 ¹⁵
	rCN	1,475	1,460	1,474	1,481	1,486 ¹⁵
	rNO	1,232	1,211	1,245	1,225	1,223 ¹⁵
	rCH	1,084	1,074	1,085	1,081	1,093 ¹⁵
	\angle CCC	122,3	122,4	122,8	122,3	123,4 ¹⁵
	\angle CNO	117,8	117,7	117,7	117,7	117,3 ¹⁵
	\angle ONO	124,4	124,5	124,6	124,7	125,3 ¹⁵

2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc và tính chất phân tử của P.Y.74 (của hãng Chemrez Technology, Inc., sử dụng trong sản xuất sơn tại Công ty THNN Công nghệ Delta Việt Nam với hai nhãn hàng Sơn Alkaza và Sơn Davosa) được tính toán bằng phần mềm Gaussian 09 [7] và Multiwfn [8]. Trong đó, các cấu trúc phân tử của P.Y.74 được tối ưu ở mức B3LYP/6-31+G(d) [9-11], bằng phần mềm Gaussian 09, từ đó, xác định được thông số hình học của cấu trúc bền vững nhất. Những thông số và hình ảnh của các orbital phân tử quan trọng liên quan đến hoạt tính hóa học là HOMO và LUMO của P.Y.74 được thực hiện bằng việc sử dụng phần mềm Multiwfn. Trên cơ sở cấu trúc bền vững nhất, bề mặt thế năng phản ứng phân hủy được thiết lập ở mức B3LYP/6-31+G(d), các thông số nhiệt động hóa học của phản ứng cũng được tính toán ở cùng mức

3. Kết quả và thảo luận

Để đánh giá phương pháp tính toán, do chưa có kết quả thực nghiệm của P.Y.74, chúng tôi tiến hành so sánh kết quả tính toán ở các mức khác nhau cho các phân tử vòng benzen (C_6H_6) và nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) được tính ở các mức B3LYP/6-31+G(d), BHandHLYP/6-31+G(d), MP2/6-31+G(d) và B3LYP/6-311+G(d,p) với kết quả thực nghiệm có sẵn [12-15]. Kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Từ Bảng 1, có thể thấy các kết quả tính toán giữa các phương pháp chênh lệch nhau không nhiều và đều gần với các giá trị thực nghiệm. Cụ thể, độ dài liên kết C-C của phân tử C_6H_6 tính ở các mức nêu trên lần lượt là 1,3995, 1,3883, 1,3988 và 1,3947 Å, xấp xỉ các giá trị thực nghiệm là 1,3971 Å báo cáo bởi Doi [12], và 1,3969 Å báo cáo bởi Pliva [13]. Liên kết C-H trong C_6H_6 lần lượt tính theo các mức trên trong nghiên cứu này (1,0869 Å, 1,0785 Å,

1,0878 Å, 1,0845 Å) và trong các kết quả thực nghiệm của Doi và Pliva lần lượt là 1,0815 và 1,0807 Å [12,13]. Các góc liên kết tính ở các mức đều là 120,0° và bằng với kết quả thực nghiệm của Hezberg [14]. Độ dài liên kết tính toán và góc tính toán lệch với thực nghiệm không nhiều, chứng tỏ các tính toán đã cho kết quả phù hợp. Tương tự với $C_6H_5NO_2$, các kết quả tính toán về mặt cấu trúc cũng phù hợp tốt với thực nghiệm (xem Bảng 1) chứng tỏ đây là mức tính toán đủ cao cho kết quả đáng tin cậy. Ngoài ra mức B3LYP/6-31+G(d) có thời gian tính toán không quá dài, phù hợp với điều kiện nghiên cứu. Do đó chúng tôi sử dụng mức này để tiến hành tính toán cấu trúc và nghiên cứu phản ứng phân hủy của chất màu P.Y.74.

3.1. Cấu trúc phân tử của chất màu P.Y.74

Từ công thức cấu tạo của P.Y.74, chúng tôi xây dựng được bốn dạng cấu trúc (I, II, III và IV) mà trong đó có các nhóm nguyên tử phân bố khác nhau trong không gian được trình bày trong Hình 1.

Trước tiên, so sánh cấu trúc của vòng thơm, các nhóm CH_3O và NO_2 giữa các cấu trúc I-IV, ta thấy các cấu trúc này đều tương tự nhau (xem Hình 1). Ví dụ, độ dài liên kết C-C giữa C8 và C9 trong vòng benzen đều xấp xỉ 1,396 Å, chênh lệch giữa các dạng không quá 0,0009 Å; độ dài liên kết C-N giữa C9 và N12 là 1,469 Å với chênh lệch giữa các dạng trong khoảng 0,0005 Å; độ dài liên kết C-O giữa C18 và O17 là 1,427 Å với sai lệch không quá 0,002 Å; và độ dài liên kết N-O giữa N12 và O13 là 1,234 Å với chênh lệch chỉ khoảng 0,0005 Å. Tuy nhiên, đối với các nhóm N=N, C=C-O, CO-NH giữa các cấu trúc, có thể thấy sự khác biệt về thông số hình học, trong đó, dạng I và dạng II có các liên kết đơn ngắn hơn trong khi liên kết đôi dài hơn các dạng III và IV. Cụ thể, độ dài liên kết C3-N2 trong bốn dạng lần lượt là 1,399, 1,398, 1,412 và 1,410 Å; độ dài liên kết

N1-C15 lần lượt là 1,369, 1368, 1,397 và 1,396 Å; độ dài liên kết C16-O22 là 1,311 Å trong dạng I, 1,311 Å trong dạng II, 1,348 Å trong dạng III và 1,345 Å trong dạng IV. Liên kết đôi N=N có độ dài lần lượt 1,284 Å trong dạng I, 1,286 Å trong dạng II, 1,266 Å trong dạng III và 1,265 Å trong dạng IV. Các liên kết trong dạng I và II có độ dài xấp xỉ nhau, tuy nhiên có sự khác biệt trong liên kết giữa N30 và C31 (xem Bảng 2), dẫn đến sự khác biệt về tính bền và mức năng lượng của hai dạng này.

Các tính toán cho thấy các nguyên tử của dạng I cùng nằm trên một mặt phẳng với góc tứ diện đều là 0° và 180°, trong khi các góc tứ diện của dạng II cho thấy các nguyên tử đều ít nhiều lệch khỏi mặt phẳng (xem Hình 1 và Bảng 3). Với tất cả các nguyên tử đều nằm trên một mặt phẳng, dạng I có sự giải tỏa điện tích trên hệ liên hợp, làm các liên kết đơn có độ dài ngắn hơn các dạng khác cũng như các liên kết đôi dài hơn. Dạng II có cấu trúc gần tương tự dạng I, song có vị trí liên kết giữa hệ liên hợp với nhóm CH₃O-C₆H₄ bị bẻ cong, làm điện tích chỉ được giải tỏa trên cục bộ hệ. Các dạng III, IV có các góc tứ diện lớn, độ dài liên kết đơn lớn, độ dài liên kết đôi nhỏ, chứng tỏ cấu trúc của chúng bị gập khúc, điện tích không được giải tỏa, phân tử trở nên kém bền.

Bảng 2. So sánh độ dài liên kết các nhóm N=N, C=C-O, CO-NH giữa các dạng của P.Y.74, đơn vị angstrom (Å)

Liên kết	I	II	III	IV
rC3-N2	1,399	1,398	1,412	1,410
rN2-N1	1,284	1,286	1,266	1,265
rN1-C15	1,369	1,368	1,397	1,396
rC15-C16	1,414	1,414	1,376	1,382
rC16-C24	1,496	1,496	1,502	1,504
rC16-O22	1,311	1,311	1,348	1,345
rC15-C28	1,500	1,500	1,501	1,504
rC28-N30	1,370	1,370	1,378	1,369
N30-C31	1,405	1,423	1,408	1,404

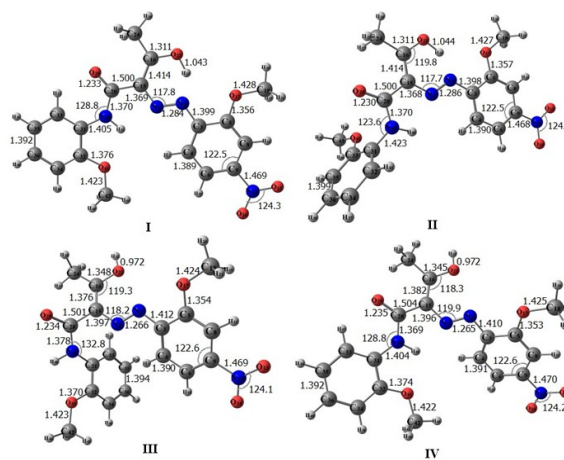
Bảng 3. So sánh các góc tứ diện (đơn vị độ) và năng lượng tương quan (đơn vị kcal/mol) của các của các cấu trúc I – IV

	∠C4C3-N2N1	∠N2N1-C15C16	∠C4C3-C32C34	ΔE
I	0,0	0,0	0,0	0,0
II	2,0	-0,2	60,8	4,9
III	22,1	14,8	-89,7	25,9
IV	30,0	19,4	41,5	17,8

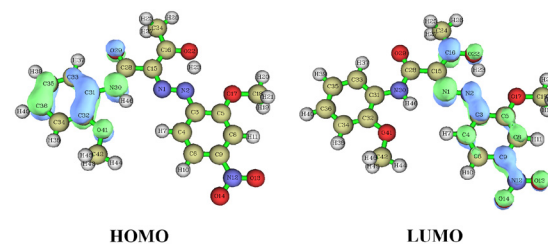
Kết quả tính toán cũng chỉ ra mật độ điện tích trên phân tử, cho phép quan sát sự giải tỏa điện tích này. Theo đó, điện tích Mulliken của N1 trên 4 dạng

lần lượt là -1,08, -1,34, -0,16 và -0,39; của N2 là 0,39, 0,56, 0,13 và 0,13; của C15 là -0,58, -0,02, -0,28, -0,48; của C28 là 0,41, -0,51, 0,12 và 0,10. Nguyên tử N30 của dạng I có điện tích là 0,02 và của dạng II là 0,20; điện tích nguyên tử C31 trong dạng I và II là 0,48 và -0,05. Có thể thấy điện tử có sự tập trung lên nguyên tử N1 và C28 trong mạch liên hợp ở dạng II so với dạng I. Tương tự, mật độ điện tử trên các dạng III và IV có sai lệch lớn so với các dạng I và II do các yếu tố không gian, ngăn cản sự chuyển dịch điện tử. Điều này làm cho các cấu trúc dạng II, III, IV trở nên kém bền vững so với dạng I.

HOMO (orbital phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất) và LUMO (orbital phân tử trống có năng lượng thấp nhất) của P.Y.74 đã được xác định ở cùng mức tính toán; hình ảnh của chúng được thể hiện trên Hình 2. Các orbital này cho biết hoạt tính hóa học của phân tử. Kết quả cho thấy HOMO (ứng với khả năng cho electron) được xác định chủ yếu trên nhóm NH-CO và nguyên tử C lân cận. Trong khi đó, LUMO (ứng với khả năng nhận electron) lại xác định trên hầu như toàn bộ các nguyên tử nặng (C, N, O) bao gồm cả vòng benzen và nhóm nitro. Khoảng cách năng lượng giữa HOMO và LUMO là thông số quan trọng trong việc xác định các tính chất chuyển điện tích phân tử với hiệu mức năng lượng giữa chúng tính được là 0.0912 a.u.



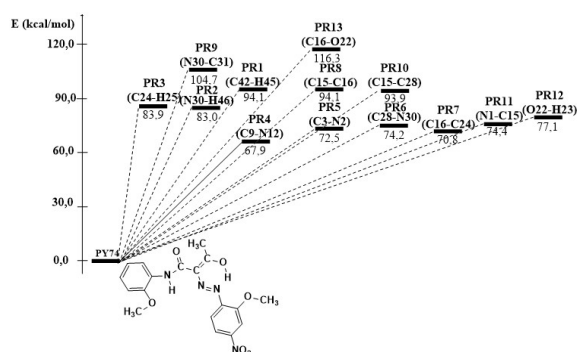
Hình 1. Cấu trúc hình học phân tử P.Y.74 các dạng I, II, III và IV. Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy (,) trong hệ phân thập phân. Độ dài liên kết tính theo angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (°).



Hình 2. Cấu trúc orbital phân tử của P.Y.74

Bảng 4. Các thông số nhiệt động hóa học phản ứng phân hủy P.Y.74 tính toán ở mức B3LYP/6-31+G(d)

Đường phản ứng	ΔH°_{298} (kcal/mol)	ΔG°_{298} (kcal/mol)	ΔS°_{298} (cal/mol.K)
PR1 ($C_{18}H_{17}N_4O_6 + H^{\cdot}$)	95,6	87,0	29,1
PR2 ($C_{18}H_{17}N_4O_6 + H^{\cdot}$)	84,6	75,5	30,5
PR3 ($C_{18}H_{17}N_4O_6 + H^{\cdot}$)	85,2	76,7	28,3
PR4 ($C_{18}H_{18}N_3O_4 + \cdot NO_2$)	68,7	54,9	46,2
PR5 ($C_{11}H_{12}N_3O_3 + \cdot NO_2-C_6H_3-O-CH_3$)	72,9	58,6	48,1
PR6 ($C_{11}H_{10}N_3O_5 + CH_3-O-C_6H_3-\cdot NH$)	76,6	60,5	47,4
PR7 ($C_{17}H_{15}N_4O_6 + \cdot CH_3$)	72,6	58,6	47,0
PR8 ($C_{16}H_{14}N_4O_5 + CH_3-\cdot COH$)	95,2	79,8	51,6
PR9 ($C_{11}H_{11}N_4O_5 + \cdot CH_3O-C_6H_3$)	105,2	90,9	47,8
PR10 ($C_{10}H_{10}N_3O_4 + CH_3O-C_6H_4-NH-\cdot CO$)	94,5	79,8	49,4
PR11 ($C_{11}H_{12}NO_3 + NO_2-C_6H_3-(OCH_3)-\cdot N_2$)	75,4	58,7	56,0
PR12 ($C_{18}H_{17}N_4O_6 + \cdot H$)	78,8	69,2	32,2
PR13 ($C_{18}H_{17}N_4O_5 + \cdot OH$)	118,2	105,1	44,0



Hình 3. Bề mặt thế năng phản ứng phân hủy chất màu P.Y.74 tính ở mức B3LYP/6-31+G(d).

3.2. Sự phân hủy của P.Y.74

Do dạng I là cấu trúc bền vững nhất của P.Y.74 như đã phân tích, chúng tôi sử dụng cấu trúc này để nghiên cứu phản ứng phân hủy của P.Y.74. Kết quả bề mặt thế năng trình bày ở Hình 3; cấu trúc hình học các chất tương ứng ở Hình 4. Trong PES, các sản phẩm được kí hiệu là PR i ($i = 1 \div 13$), kèm theo đó là liên kết bị phá vỡ; ví dụ C9-N12 tương ứng với sự phá vỡ liên kết giữa C9 và N12 trong phân tử.

Phản ứng phân hủy của chất màu P.Y.74 có thể chia làm các hướng sau: tách nguyên tử H; tách nhóm NO₂, tách nhóm OH, tách nhóm CH₃... Xét các đường phản ứng PR1, PR2, PR3, PR12 đây là 4 đường phản ứng xảy ra theo hướng tách các nguyên tử H. 2 đường phản ứng PR1 và PR3 xảy ra theo hướng tách nguyên tử H từ nhóm các nhóm CH₃ liên kết với nguyên tử oxy và với nguyên tử cacbon khác trong mạch, dẫn đến mức năng lượng của 2 phản ứng chênh lệch đáng kể (94,1 kcal/mol và 83,9 kcal/mol). Đường phản ứng PR2 có năng lượng 83,0 kcal/mol

tương ứng với sự tách H từ nhóm NH. Trong 4 phản ứng thì PR12 có mức năng lượng thấp nhất 77,1 kcal/mol, có thể giải thích do ở đây H được tách ra từ nhóm OH có liên kết O-H kém bền hơn so với liên kết C-H trong nhóm CH₃. Xét các đường phản ứng PR5, PR6, PR11 cả 3 đường phản ứng này đều có mức, năng lượng trung bình và xấp xỉ bằng nhau lần lượt là 74,1; 71,5; 74,4 kcal/mol. Cả 3 phản ứng PR5, PR6, PR11 đều xảy ra theo chiều hướng đứt liên kết N-C để tạo thành các gốc tự do tuy nhiên do sự ảnh hưởng của các liên kết xung quanh vị trí N-C bị đứt nên có sự chênh lệch mức năng lượng. Xét đến đường phản ứng PR7 ta thấy đây là đường phản ứng xảy ra theo hướng đứt liên kết C-C giữa C24 và C16 để tạo thành gốc tự do $\cdot CH_3$, mặc dù không bền bằng liên kết N-C tuy nhiên để phá vỡ được liên kết C-C thì phản ứng cũng có mức năng lượng khá lớn 70,8 kcal/mol. Đường phản ứng PR8 xảy ra bằng cách phá vỡ liên kết C-C giữa C15 và C16, tuy nhiên 2 nguyên tử C này liên kết với nhau bằng liên kết đôi rất bền vững vì vậy mức năng lượng để xảy ra phản ứng này rất cao, lên tới 94,1 kcal/mol. Đường phản ứng PR13 có mức năng lượng cao nhất là 116,3 kcal/mol. Cuối cùng ta xét đến phản ứng PR4: phản ứng này xảy ra theo chiều hướng tách nhóm NO₂ ra khỏi vòng benzen bằng cách phá vỡ liên kết giữa N12 và C9 của vòng thơm. Cấu trúc phân tử NO₂ được chúng tôi tối ưu hóa ở mức B3LYP/6-31+G(d) cũng cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm. Cụ thể, độ dài liên kết N-O là 1,202Å, xấp xỉ kết thực nghiệm thu được của Herzberg là 1,193Å [14]. Góc ONO theo sự tính toán là 133,99° gần với với thực nghiệm là 134,1° [14]. Kết quả tính PES ở Hình 2 cho thấy PR4 đây là phản ứng có mức năng lượng thấp nhất trong số các sản phẩm, chỉ 67,9 kcal/mol so với chất phản ứng. Do đó,

PR4 ($C_{18}H_{18}N_3O_4 + \cdot NO_2$) là sản phẩm ưu tiên trong sự phân hủy P.Y.74.

3.3. Nhiệt động học phản ứng phân hủy P.Y.74

Kết quả tính toán các giá trị nhiệt phản ứng, biến thiên năng lượng tự do Gibbs và biến thiên entropy của phản ứng phân hủy P.Y.74 tại nhiệt độ 298 K ở mức B3LYP/6-31+G(d) được trình bày trong Bảng 4.

Từ Bảng 4 có thể thấy giá trị ΔH_{298}° của đường phản ứng PR4 ($C_{18}H_{18}N_3O_4 + \cdot NO_2$) có giá trị thấp nhất, chỉ 68,7 kcal/mol, chứng tỏ sản phẩm tách gốc $\cdot NO_2$ dễ xảy ra nhất. Do đó, liên kết N-C giữa nhóm NO_2 với vòng thơm dễ bị đứt gãy dưới tác động của tia UV hay nhiệt độ môi trường. Kết quả tính toán cũng chỉ ra các đường phản ứng PR5, PR6, PR7, PR11 và PR12 tương ứng với sự đứt gãy các liên kết C-N, C-C, O-H có nhiệt phản ứng cao hơn, từ 72,6 đến 78,8 kcal/mol. Do đó, các đường phản ứng này kém ưu tiên hơn PR4, nhưng vẫn có thể xảy ra dưới tác động của tia UV hay nhiệt độ. Cuối cùng, các đường phản ứng còn lại gồm PR1, PR2, PR3, PR8, PR9, PR10 và PR13 có nhiệt phản ứng lớn, trên 84 kcal/mol. Vì vậy, các đường phản ứng này đều khó có thể cạnh tranh được với các đường phản ứng trên. Từ đây, có thể dự đoán sản phẩm chính của phản ứng phân hủy chất màu P.Y.74 là PR4 ($C_{18}H_{18}N_3O_4 + \cdot NO_2$), ngoài ra, có thể có các sản phẩm phụ là PR5, PR6, PR7 và PR11 do có hàng rào năng lượng lớn.

4. Kết luận

Đã xác định được cấu trúc hình học của chất màu P.Y.74 ($C_{18}H_{18}N_4O_6$, 2 - [(2 - methoxy - 4 - nitrophenyl)azo] - N - (2 - methoxyphenyl) - 3 - oxo - Butanamide). Trong đó, các nguyên tử nằm trên cùng một mặt phẳng tạo thành hệ liên hợp. Từ cấu trúc đã tối ưu đó, đã xây dựng được bề mặt thế năng phản ứng phân hủy của P.Y.74, theo đó phản ứng tách gốc nhóm NO_2 tạo thành PR4 ($C_{18}H_{18}N_3O_4 + \cdot NO_2$) là hướng phản ứng chính. Các thông số nhiệt phản ứng, biến thiên năng lượng tự do Gibbs và biến thiên entropy của mỗi đường phản ứng cũng được chỉ ra. Các kết quả nghiên cứu này góp phần xây dựng cơ chế phản ứng phân hủy và làm cơ sở cho các tính toán, mô phỏng và thực nghiệm sau này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2018-PC-094.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. Gürses, M. Açıkıldız, K. Güneş, M. S. Gürses, Dyes and Pigments, Springer, 2016.
- [2] B. H. Berrie, S. Q. Lomax, Azo Pigments: Their History, Synthesis, Properties, and Use in Artists' Materials, National Gallery of Art, Washington, 1997.
- [3] S. Özkınalı, M. S. Çavuş, B. Sakin, Synthesis, Characterisation and DFT Calculations of Azo-Imine Dyes, JOTCSA, 5, 2017, 159-178.
- [4] L. A. R. Al-Rubaie, R. J. Mhesn, Synthesis and Characterization of Azo Dye Para Red and New Derivatives, E-J. Chem., 9, 2012, 465-470.
- [5] H. A. S. A. Majeed, A. Y. Al-Ahmad, K. A. Hussain, The Preparation, Characterization and the Study of the Linear Optical Properties of a new Azo Compound, Journal of Basrah Researches, 37, 2011, 64-73.
- [6] G. Dent, Vibrational Spectroscopy of Colors, Dyes and Pigments, Handbook of Vibrational Spectroscopy, 2006, 2909-2934.
- [7] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009.
- [8] T. Lu, F. Chen, Multiwfn, A Multifunctional Wavefunction Analyzer, J. Comp. Chem., 33, 2012, 580-592.
- [9] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys. 98, 1993, 5648.
- [10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37, 1988, 785-789.
- [11] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, J. Chem. Phys., 90, 1989, 1007.
- [12] A. Doi, M. Baba, S. Kasahara, H. Katô, J. Mol. Spectrosc., 227, 180, 2004
- [13] J. Pliva, J. W. C. Johns, L. Goodman, J. Mol. Spectrosc., 140, 214, 1990.
- [14] Herzberg, G., Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966.
- [15] Kuchitsu(ed.), Landolt – Bornstein, Group II: Atomic and Molecular Physics Volume 15: Structure Data of Free Polyatomic Molecules, Springer Verlag, Berlin, 1987.